

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT
PUBLICATION NO. 2-227661 (REFERENCE 2)

Detailed Description of the Invention (Excerpt)

On the 1st page, lower left column, lines 14 to 19:

[Field of Utilization in Industry]

This invention relates to a chemical substance detector for detecting a specific chemical substance. The detector has a surface acoustic wave-delaying line construction and detects the specific chemical substance by measuring the change in propagation velocity of the surface acoustic wave caused by the change in mass or mechanical properties due to the adsorption of the specific chemical substance onto an organic thin film formed in the propagation path for the surface acoustic wave.

From the 1st page, line 19 to page 2, upper left column, line 15:

[Background Art]

There have been proposed a detector adapted to detect a specific chemical substance by using the change in propagation velocity of the surface acoustic wave (SAW) of a piezoelectric substrate caused by the change in mass or mechanical properties due to the selective adsorption of the specific chemical substance onto an organic material formed on the piezoelectric substrate (see, for example, "ANALYTICAL CHEMISTRY", VOL. 56, NO. 8, July, pp. 1411-1416). This type of detector has piezoelectric substrate (1) having thereon input electrode (2) and output electrode (3) in the form of interdigital transducer (IDT), as shown by a plan view of Fig. 9 and a cross-sectional view of Fig.

10, and also has organic thin film (4) applied in the propagation path for SAW between electrodes (2) and (3). The organic thin film varies in mass or mechanical properties due to the adsorption of the specific chemical substance thereon. The detector is constructed to form an oscillating circuit by inserting amplifier (5) between electrodes (2) and (3).

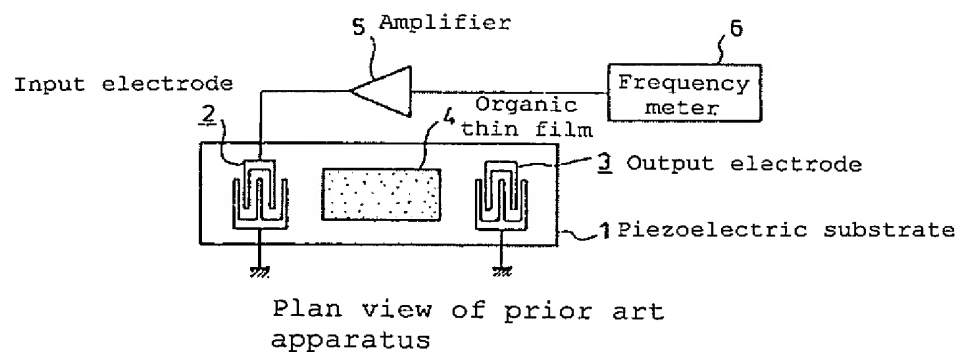


Fig. 9



Cross-sectional view of prior art apparatus

Fig. 10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-227661

(43)Date of publication of application : 10.09.1990

(51)Int.Cl.

G01N 29/18
// G01N 30/00

(21)Application number : 01-047909

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.02.1989

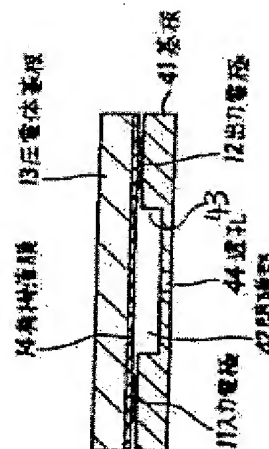
(72)Inventor : ISHIMOTO HIKARI
ONISHI MICHIIRO
HIRABAYASHI MAKOTO

(54) CHEMICAL MATERIAL DETECTING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the economy and reliability by forming an organic film on a piezoelectric substrate side, arranging an input and an output electrode on another substrate, and replacing only the organic thin film after the device is used and using the input and output electrodes repeatedly.

CONSTITUTION: This chemical material detecting device is constituted of the piezoelectric substrate 13 where the organic thin film 14 which adsorbs a chemical material to be detected is adhered and the substrate (insulating substrate) 41 which has the input electrode 11 and output electrode 12 composed of inter-digital electrodes. The substrates 13 and 41 are put one over the other in contact with the sides where the electrodes 11 and 12 are arranged in. In this case, a gap part 42 where the outside atmosphere, i.e. the chemical material to be detected is put is formed between the substrates 13 and 41 in at least part of the thin film 14. The gap part 42 is formed by forming a recessed part 43 in, for example, the substrate 41 opposite the substrate 13 and further boring a through hole 44 in the bottom part. Consequently, the thin film 14 can be replaced irrelevantly to the electrodes 11 and 12 of high-accuracy fine patterns without damaging the electrodes.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-227661

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月10日

G 01 N 29/18
// G 01 N 30/00

A

8707-2G
7621-2G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 化学物質検出装置

⑯ 特 願 平1-47909

⑰ 出 願 平1(1989)2月28日

⑱ 発 明 者	石 本	光	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
⑲ 発 明 者	大 西	通 博	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
⑳ 発 明 者	平 林	誠	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
㉑ 出 願 人	ソニー株式会社			東京都品川区北品川6丁目7番35号
㉒ 代 理 人	弁理士 松隈 秀盛			

明 細 書

発明の名称 化学物質検出装置

特許請求の範囲

被検出化学物質を吸着する有機薄膜が被着された圧電体基板と、

該圧電体基板との合致によって表面弾性波遅延線を構成する交差指状電極を有する基板とを有して成り、

上記圧電体基板と上記交差指状電極を有する基板とを合致させた状態で、上記有機薄膜に対して上記被検出化学物質を導入するに供する間隙部が設けられた化学物質検出装置。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、表面弾性波遅延線構成を採り、その伝搬路に設けた有機薄膜に対する特定化学物質の吸着による質量或いは機械的特性変化による表面弾性波の伝搬速度の変化を測定してこの特定化学物質の検出を行う化学物質検出装置に係わる。

〔発明の概要〕

本発明は、表面弾性波遅延線を構成することによる化学物質検出装置に係わり、被検出化学物質を吸着する有機薄膜が被着された圧電体基板と、この圧電体基板との合致によって表面弾性波遅延線を構成する交差指状電極を有する基板とを有して成り、上記有機薄膜に対して上記被検出化学物質を導入するに供する間隙部が設けられた構成として、上記圧電体基板と上記電極を有する基板とを重ね合せて合致することによって構成される表面弾性波遅延線における特定化学物質の有機薄膜への吸着による質量変化、機械的特性変化によって変化する伝搬速度の測定によって特定化学物質の検出を行うようにし、検出後、すなわち使用後には、有機薄膜を有する基板のみを交換し、高精度配置を必要として作製が面倒な電極はそのまま繰り返し使用を可能にする。

〔従来の技術〕

圧電体基板上に設けた有機物質に対する特定の

化学物質の選択的吸着による質量、或いは機械的特性変化による圧電体基板の表面弾性波(SAW)の伝搬特性の変化を利用してその特定化学物質を検出するようにした検出装置の提案がなされている(例えば、雑誌: "ANALYTICAL CHEMISTRY" VOL. 56, NO. 8 July pp 1411~1416参照)。この種の検出装置は、例えば第9図にその平面図を示し、第10図にその断面図を示すように、圧電体基板(1)上に、それぞれ交差指状電極(IDT)による入力電極(2)及び出力電極(3)が配され、両電極(2)及び(3)間のSAWの伝搬路に特定化学物質の吸着によって、質量が変化するか機械的特性が変化する有機薄膜(4)が被着され、入出力各電極(2)及び(3)間に増幅器(5)を挿入し発振回路を形成するようになされる。このようにして、特定化学物質の存在による有機薄膜(4)の質量変化等の機械的特性変化によるSAWの遅延線のSAWの伝搬時間の変化による発振周波数の変化を周波数計(6)によって測定することによって特定化学物質の検出を行うようになされている。

うに、被検出化学物質を吸着する有機薄膜(14)が被着された圧電体基板(13)と、この圧電体基板との合致によって表面弾性波遅延線を構成する交差指状電極(IDT)(11)(12)を有する基板(41)とを有して成る。そしてこの交差指状電極を有する基板(41)と圧電体基板(13)とを合致させた状態で有機薄膜(14)に対して被検出化学物質を導入するに供する間隙部(42)を形成する。

ここに、電極(11)(12)を有する基板(41)は、何らこれに圧電性を必要としているものである。

(作用)

上述の本発明構成によれば、有機薄膜(14)が、圧電体基板(13)側に設けられ、電極(11)(12)が他の基板(41)上に配されていることによって、有機薄膜(14)の交換は、高精度微細パターンの電極(11)(12)とは関係なくこれを損傷させることなく交換できる。

(実施例)

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、このように有機薄膜を有する検出装置においては、一般にその検出後の被検出化学物質が吸着された有機薄膜は、これを繰返し使用することができないことから、この装置を再度使用するには有機薄膜を圧電体基板から排除して新しい薄膜に交換する作業を必要として、この交換作業に際して微細パターンの電極を損傷させるなど、その作業の煩雑さと信頼性に問題がある。

特に複数の遅延線構成をとってそれぞれ若しくは一部の遅延線に異なる材料、厚さ等の特性を異にする有機薄膜を設ける場合においては、各有機薄膜を異なる工程で設けることが必要となり、全体の作業工数が増大し、これに伴って量産性の低下と、信頼性の低下がより著しくなる。

本発明は、このような煩雑な作業、信頼性の低下の解決をはかることを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、例えば第1図或いは第2図に示すよ

本発明による化学物質検出装置を説明する。

本発明は、例えば第1図及び第2図にそれぞれ各一例の断面図を示すように、被検出化学物質を吸着する有機薄膜(14)が被着された圧電体基板(13)と、それぞれ交差指状電極IDTより成る入力電極(11)と出力電極(12)とを有する基板(41)例えば絶縁基板を有して成る。両基板(13)と(41)とはそれぞれ有機薄膜(14)を有する側と、電極(11)及び(12)を有する側を内側にして密着重ね合わせるものであるが、この場合、両基板(13)及び(41)間に、有機薄膜(14)の少なくとも一部に外周の雰囲気、つまり、被検出化学物質を導入するに供する間隙部(42)を形成する。

この間隙部(42)は、第1図に示すように、基板(41)の、基板(13)と対向する所定部に凹部(43)を設けるとか更に必要に応じてその底部に透孔(44)を穿設することによって形成し得る。また或いは例えば第2図に示すように基板(41)を電極(11)及び(12)が形成される基板(41A)と補強基板(41B)との積層構造とし、基板(41A)に透孔(45)を穿設す

ることによって形成することもできる。この場合、図示しないが必要に応じて補強基板(41B)に、基板(41A)の透孔(45)に達通する細孔を穿設することもできる。

第3図は本発明を適用した検出装置の一例の平面図で、この検出装置は、本出願人が先に特願昭63-173023号出願で提供したものである。この場合においても圧電体基板(13)上に被検出化学物質を吸着する有機薄膜(14)が被着される。

そして、他の圧電性を有しない基板、例えば絶縁基板(41)上にそれぞれ金属薄膜より成りIDT構成による入力電極(11)と出力電極(12)とが設けられる。

入力電極(11)は、正規型IDT構成とされる。

出力電極(12)は、それぞれの位相が“0”、“1”符号によってほぼ0°または180°となる複数のカップ(12₁)(12₂)(12₃)……配列を有するいわゆるマッチドフィルタ(MF)型のSAW遅延線構成とする。

そして、両基板(13)と(14)とを、それぞれ有機

薄膜(14)と出力電極(11)(12)の各被着面を内側にして重ね合わせて密着する。このようにして両基板(13)と(14)の共働によって、すなわち入出力電極(11)及び(12)とこれら間に差し渡ってSAWの伝搬路となる圧電体基板(13)が配されて遅延線が構成されるようにすると共に、このSAWの伝搬路に有機薄膜(14)が配置されるようにする。図示の例では、出力電極(12)の各カップ(12₁)(12₂)(12₃)……間に有機薄膜(14)が位置するように島状に配置した場合である。

(15)は入力電極(11)に接続される信号源で、この信号源(15)は、カップ(12₁)(12₂)……の配列と同一符号、または1つ置きに“0”と“1”とを反転させた符号、或いはこれらに類似する符号によって搬送波を2相位相変調(BPSK)した信号源であり、この信号を上記入力電極(11)に導入するようになされる。

實際上、上述の出力電極(12)の各カップ(12₁)(12₂)(12₃)……は、SAWの位相が例えば符号理論による最大長周期系列(M系列)となる例えば

0, 0, 1, 0, 1の配列による位相に選ばれる。そして、これらカップ(12₁)(12₂)……は、一定ピッチ、すなわち一定ビット周波数 f_b に選定される。また、第3図に示される例では、各カップ(12₁)(12₂)(12₃)……が、一対の交差電極部によって構成される場合が示されているが、これらが複数対の交差電極部によって構成される場合は、各カップにおける隣り合う交差電極部対のピッチ(すなわちそのIDTの1周期)のほぼ整数倍または半整数倍に、各カップピッチすなわち例えば各カップの中心距離 d の選定がなされ、これが整数倍に選定されるときは、信号源(15)からカップ(12₁)(12₂)(12₃)……による符号と同一の符号を、また半整数倍の場合は、1つ置きに各符号を反転させた信号を得て入力電極(11)に導入する。

この装置による化学物質の検出は次のようにして行われる。すなわち、上述したように信号源(15)から、搬送波を、出力電極(12)のカップ(12₁)(12₂)(12₃)……と同一符号でBPSK変調した信号、或いは1つ置きに“0”と“1”とを反転させた

符号によりBPSK変調した入力信号を正規型IDT入力電極(11)に導入する。“0”、“1”符号のビット周期は、カップ間のSAW伝搬時間の近傍に設定し、搬送波の周波数 f_c をIDTの中心周波数近傍で可変とする。また、SAW遅延線の出力は、そのままオシロスコープ(16)等で測定する。

このようにすると、第4図に示す突起部の配列による出力波形が得られる。そして、この場合、その突起部は、

$$f_c = \frac{nv}{d} \quad \dots\dots(1)$$

(ここに、 n は整数または半整数で、上述の伝搬時間の比にほぼ等しく、 d はカップの中心間距離、 v はカップ間におけるSAWの実効速度である。)が成り立つとき、最大となる。そして、 f_c が式(1)の値からずれるにしたがって突起部は小さくなり、消滅する。式(1)より突起部が最大となる周波数は実効速度に比例する。したがって、例えばこの出力電極(12)のカップ間に有機薄膜(14)が配されたSAW遅延線構成によれば、化学物質の存在

を有機薄膜(14)における化学物質の吸着による有機薄膜の質量変化を周波数測定により検出することができることになる。因みに、この検出装置では、その周波数変化は、第9図で示した構成の検出装置におけるような外部回路に全くよらないことから外部回路の特性に依存せず、高精度に特定化学物質の検出を行うことができるものである。

また、この構成において、そのSAWタップ付遅延線を複数本、同一空間内に配置し、例えば各遅延線に関して異なった性質、例えば異なった材料、厚さ等を有する有機薄膜(14)を用い、これらに同時に被検出物質を導入することによって例えば複数種類の特定化学物質、或いは、同一化学物質の分子識別を行うことができる。

ところが、この場合各SAWタップ付遅延線毎にスイッチを設けて入力信号を切換えたのでは、全体の検出時間が長くなってしまいうものであり、また、その自動化も難しい。

これに対し、第5図及び第6図で示す例は、このような不都合を回避できる。すなわち、この例

においても第3図及び第4図で説明した表面弾性波遅延線を基本構成とする。第5図にその拡大略線的平面図を示し、第6図はそのA-A線上の断面図を示す。第5図及び第6図において第1図～第3図と対応する部分には同一符号を付して重複説明を省略するが、この場合、基板(41)には複数、図示の例では2本の表面弾性波タップ付遅延線TDL_a及びTDL_bを設ける。各遅延線TDL_a及びTDL_bは、それぞれ交差指状電極(IDT)より成る入力電極(11A)(11B)と出力電極(12A)(12B)とを有して成る。一方、圧電体基板(13)には、各組の電極(11A)及び(11B)、(12A)及び(12B)に対応する有機薄膜(14A)及び(14B)が被着形成される。基板(41)と(13)とは互に重ね合せて各入力電極(11A)(11B)及び出力電極(12A)(12B)が圧電体基板(13)に共通に密着され、かつこの状態で有機薄膜(14A)(14B)が各遅延線TDL_a、TDL_bの各表面弾性波(SAW)の伝搬路に配されるようにする。

また、これら複数の遅延線TDL_a及びTDL_bは、互いに並列接続されると共に、そのタップの反転

による符号系列が互いに異なるように構成される。

遅延線TDL_a、TDL_bの入力電極(11A)(11B)は、正規型IDT構成とされる。

出力電極(12A)(12B)は、それぞれその位相が“0”、“1”符号によってほぼ0°または180°となる複数のタップ(12_{a1})(12_{a2})(12_{a3})・・・(12_{an1})(12_{an2})(12_{an3})・・・配列したいわゆるMF型のSAWタップ付遅延線構成とする。各遅延線TDL_a、TDL_bの“0”、“1”符号は、互いに異ならしめ、かつ符号系統の自己相関特性が良く系列間の相互相関が小さいものを選ぶ。例えばいわゆるゴールド符号と呼ばれるものが使われる。

そして、入力電極(11A)(11B)の互いに接続された共通の端子には、高周波のキャリア信号を一定の“0”、“1”符号で2相位相(BPSK)変調した入力信号を信号源(15)から導入する。この場合、キャリア周波数は、IDTの中心周波数に近く、かつ可変とする。ここにBPSK変調する符号は、各遅延線TDL_a、TDL_bの各タップ符号系列を含む符号系列、例えば両符号系列を単につないだものとす

る。

そして、この装置によって、化学物質の検出を行うには、同一被検出雰囲気中に、各有機薄膜(14A)(14B)が同時にさらされるように配置する。その後、或いはこれと同時に互いに接続された信号源(15)のキャリア周波数を変えて第1のTDL_aの符号系列において入力信号との相関が最大となるようにする。このとき、共通の出力をオシロスコープ(16)に導入して置くと、このオシロスコープ(16)によって例えば第7図Aの出力波形が得られる。続いてキャリア周波数を変えて第2のTDL_bの符号系列において入力信号との相関が最大となるようにする。このとき例えば第7図Bの出力波形が得られる。そしてこれら最大波形波の生じる時間領域における位置を調べることにより、どの遅延線からの出力であるかは判知できるので、各遅延線に関する出力信号のピークが最大となるキャリア周波数が測定できる。したがって各遅延線に関する被検出雰囲気への導入前と導入後、すなわち各特定化学物質の吸着前と吸着後のピーク周

波数の差を測定することにより、被検出雰囲気中の特定化学物質の検出を行うことができることになる。そして、この場合、有機薄膜(14A)(14B)を前述したように例えば互いに性質の異なる有機薄膜によって構成すれば、共通の被検出雰囲気中の2種類以上の化学物質の検出、分子識別等を行うことができる。

そして、この場合、複数の遅延線を設けるものであるにもかかわらず、共通の入力端子及び出力端子から、連続的に入力信号の導入と出力導出を行ってその検出を行うので、これら検出の自動化を容易に行うことができることになる。

尚、ここに入力信号は、符号化された信号電極(12A)(12B)の符号配列のたし合せと全く同一符号または完全に1つ置きに反転させる場合に限らず、ほぼこのような信号であってその一部が異っていても、その出力波形としては相対的に大きな突起が伝搬速度の変化に応じて周期的に発生させることができる。

また、上述した例では、2本の遅延線構成とし

た場合であるが3本以上任意の本数の並列構成とすることもできる。

尚、上述の各例においては、圧電体基板(13)は、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 PbZrO_3 等を用いることができる。

また各有機薄膜(14)(14A)(14B)は、特定の被検出物質を有効に吸着する材料によって構成され、これが導電性を有する場合は、各入出力電極(11A)(11B)、(12A)(12B)と離間して、例えばこれら入出力電極間、或いは出力電極の各タップ間に対応するように設けられるが、絶縁性を有する場合は、各電極上に跨って配されるようにすることができる。

各有機薄膜(14)(14A)(14B)は、例えばラングミュア・プロジェクト膜を用いることができ、その例としては、アルキル基の炭素数が15~24の脂肪酸およびそのメチルエステル、エチルエステル等の脂肪酸エステル、アルキル基の炭素数が15~24の脂肪族アミン、アルキル基の炭素数が15~24の脂肪族アルコール、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン等のリン脂質、アル

キル基の炭素数が15~24のジメチルジアルキルアンモニウムクロリド等がある。上記の各膜形成分子のアルキル基には不飽和結合が含まれていても良い。

一方、これら有機膜に吸着される化学物質としては、アルコール、アルデヒド、アミド、アミン、エーテル、ケトン、カルボン酸等の各種の有機物質、ハロゲンガス等の単体元素分子等が挙げられる。

また、本発明装置において、複数の遅延線TDL(TDL₁, TDL₂, ...)を配列する構成をとり、しかもそれぞれ性質の異なる有機薄膜を設ける場合は、例えば第8図にその配置例を示すように、各遅延線に関する有機薄膜(14)((14A)(14B)...)は、各遅延線TDL(TDL₁, TDL₂, ...)に対応して個々に設けられる圧電体基板(13)((13A)(13B)...)に対し、個々に被着形成することもできる。

〔発明の効果〕

上述したように本発明においては、圧電体基板

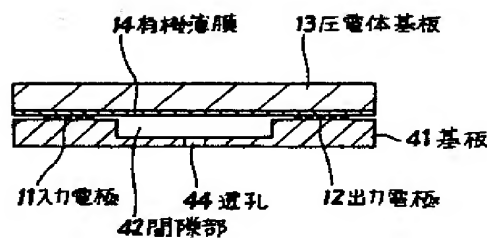
(13)側に有機薄膜(14)を形成し、これとは別の基板(41)に入出力電極(11)(12)を配置したので、化学物質検出後、つまり装置の使用後には、有機薄膜のみを交換すれば良く、微細で複雑なパターンを有する入出力電極(11)及び(12)については繰返し使用が可能であることから経済性にすぐれ、また、有機薄膜(14)については、これを電極(11)及び(12)を損なうことなく形成できるので信頼性の向上をはかることができる。特に例えば複数の遅延線を設ける場合、これらに対して性質の異なる有機薄膜を適宜組合せ選定して対応させることができることから、その装置の製造が簡便となるなど実用上大くの利点を有する。

図面の簡単な説明

第1図及び第2図はそれぞれ本発明装置の各例の略線的断面図、第3図は本発明装置の他の例の略線的平面図、第4図はその出力波形図、第5図は他の例の平面図、第6図は第5図のA-A線上の断面図、第7図は出力波形図、第8図は本発明装置の他の例の平面図、第9図及び第10図は従来

装置の平面図及び断面図である。

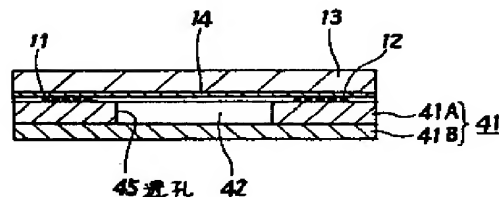
(11) (11A) (11B) ……及び(12) (12A) (12B) ……は入力及び出力電極、(14)は基板、(13) (13A) (13B) ……は圧電体基板、(14) (14A) (14B) ……は有機薄膜である。



化学物質検出装置の断面図

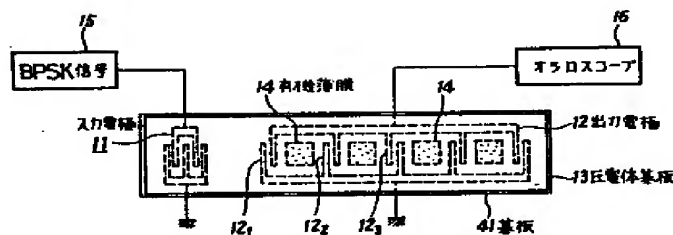
第 1 図

代理人 松 隈 秀 盛



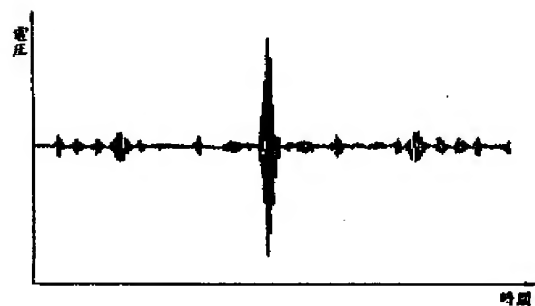
化学物質検出装置の断面図

第 2 図



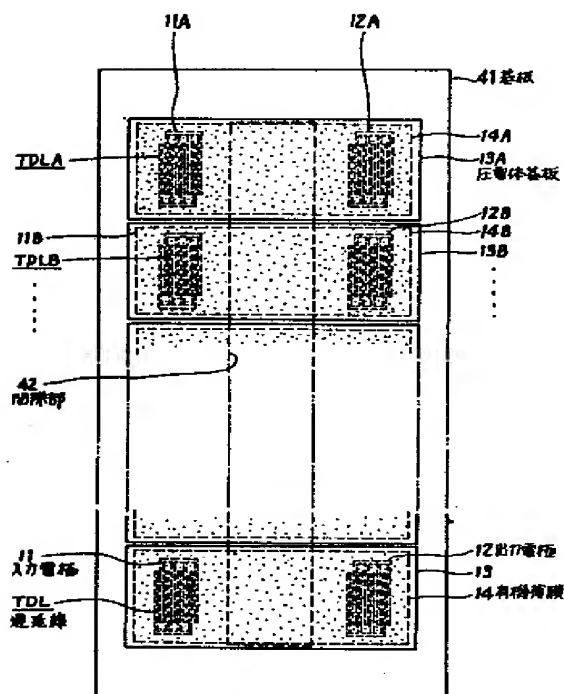
化学物質検出装置の一部の平面図

第 3 図



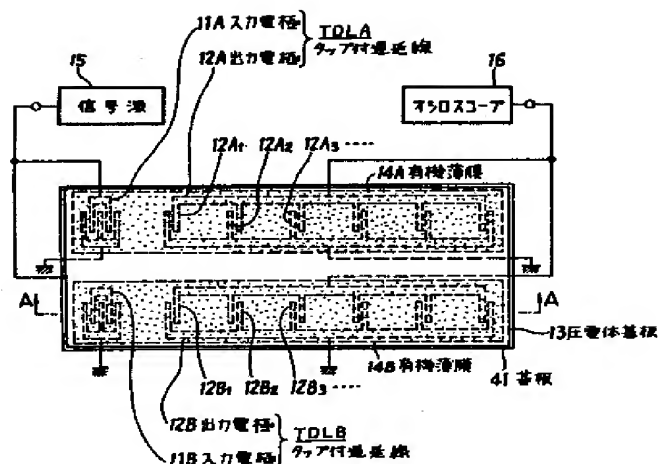
出力波形図

第 4 図



化学物質検出装置の配置図

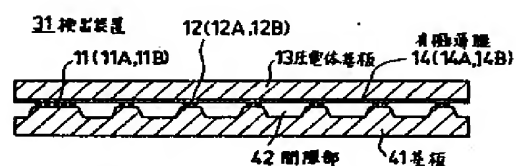
第 5 図



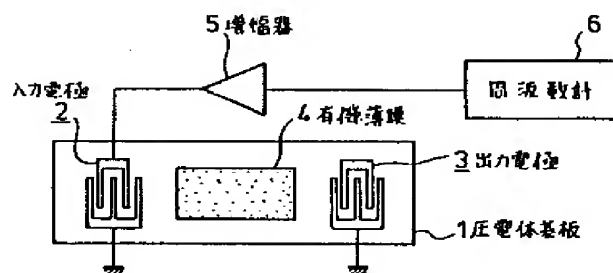
化学物質検出装置の平面図
第5図



出力波形図
第7図



化学物質検出装置の他の例の断面図
第8図



従来装置の平面図
第9図



従来装置の断面図
第10図